



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10158412 A**(43) Date of publication of application: **16.06.98**

(51) Int. Cl.

**C08J 3/20**  
**C08K 3/34**  
**C08L 23/26**  
**C08L 29/04**

(21) Application number: **08331520**(22) Date of filing: **26.11.96**(71) Applicant: **TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
LAB INC**

(72) Inventor: **USUKI ARIMITSU**  
**HIRUTA OSAMU**  
**OKADA AKANE**

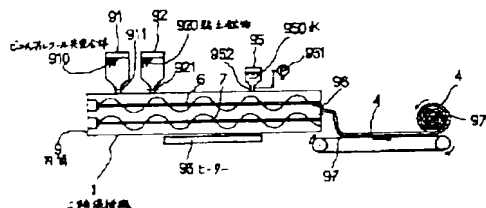
(54) **PRODUCTION OF CLAY COMPOSITE**

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable a clay mineral to be homogeneously dispersed in a vinyl alcohol copolymer and obtain an easily moldable clay composite by heating a vinyl alcohol copolymer contg. a clay mineral to give a melt and adding water to the melt during the above heating or during kneading after the above heating.

**SOLUTION:** This clay composite is produced by a process comprising a heating step for heating a vinyl alcohol copolymer contg. a dry clay mineral to give a melt, a kneading step for kneading the melt, and a water addition step for adding water to the melt. The water addition step is conducted during the heating step or during the kneading step. For instance, a vinyl alcohol copolymer 910 and a dry clay mineral 920 are charged into a cylinder 9 of a twin-screw kneader 11, kneaded, and heated with a heater 93 into a melt. Then, water 950 is forced into the melt through a forced water inlet 952. Pref. 10 pts.wt. or lower water and 0.1-30 pts.wt. clay mineral are used per 100 pts.wt. copolymer.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-158412

(43)公開日 平成10年(1998)6月16日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 J 3/20	CEX	C 0 8 J 3/20	CEXZ
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	
C 0 8 L 23/26		C 0 8 L 23/26	
29/04		29/04	

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 5 頁)

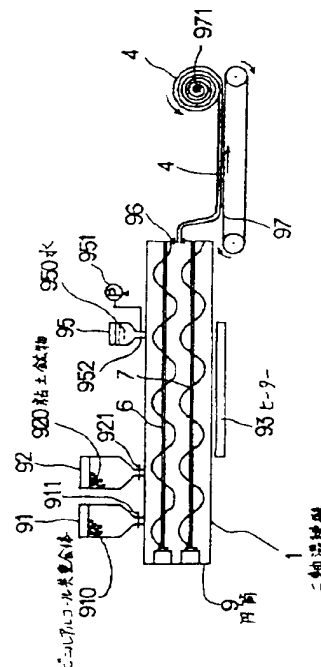
(21)出願番号	特願平8-331520	(71)出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所
(22)出願日	平成8年(1996)11月26日		愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地 地の1
		(72)発明者	臼杵 有光 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72)発明者	蛭田 修 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72)発明者	岡田 茜 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 高橋 祥泰

(54)【発明の名称】 粘土複合材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ビニルアルコール共重合体に粘土鉱物を均一に分散させることができる、粘土複合材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 粘土鉱物９２０を乾燥状態で添加したビニルアルコール共重合体９１０を加熱して溶融物を得る加熱工程と、溶融物を混練する混練工程と、溶融物に水９５０を添加する水添加工程とよりなる。水添加工程は、加熱工程の際又は混練工程の際に行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 乾燥状態の粘土鉱物を添加したビニルアルコール共重合体を加熱して溶融物を得る加熱工程と、上記溶融物を混練する混練工程と、上記溶融物に水を添加する水添加工程とよりなり、上記水添加工程は、上記加熱工程の際又は上記混練工程の際に行うことを特徴とする粘土複合材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】 本発明は、粘土複合材料の製造方法に関し、特にビニル系有機高分子材料に粘土鉱物を混合する方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 従来より、有機高分子材料の機械的特性を改善する目的で、粘土鉱物、雲母等の無機質材料の添加、混合が検討されている。しかし、これらの無機質材料は、有機高分子材料に添加、混合した場合に、有機高分子材料中の有機高分子母相と粘土鉱物との間の結合が非常に弱いと、脆化等多くの問題がある。そのため、有機高分子材料の中への無機質材料の添加量にも限界がある。

【0003】 そこで、従来、特開平7-251871号公報には、ビニル系高分子材料を含有する層に、無機層状化合物と樹脂とを含む層を積層する方法が提示されている。また、特開平5-39392号公報には、ビニル系高分子化合物と粘土鉱物とを水により膨潤させて混合する方法が提案されている。

## 【0004】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の粘土複合材料においては、以下の問題がある。即ち、特開平7-251871号公報に開示された方法においては、ビニル系高分子材料と無機層状化合物とを水が存在しない状態で積層しているため、無機層状化合物が膨潤せず、ビニル系高分子材料の中で分散しにくい。

【0005】 また、特開平5-039392号公報に開示された方法においては、ビニル系高分子化合物と粘土鉱物との分散性は問題がないが、粘土鉱物を水により膨潤した状態でビニル系高分子化合物に混合しているため、混合物の流動性が悪く、取扱いにくく、また成形しにくいという問題がある。

【0006】 本発明はかかる従来の問題点に鑑み、ビニルアルコール共重合体に粘土鉱物を均一に分散させることができ、かつ成形が容易な、粘土複合材料の製造方法を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題の解決手段】 請求項1の発明は、乾燥状態の粘土鉱物を添加したビニルアルコール共重合体を加熱して溶融物を得る加熱工程と、上記溶融物を混練する混練工程と、上記溶融物に水を添加する水添加工程とよりなり、上記水添加工程は、上記加熱工程の際又は上記混練工程

の際に行うことを特徴とする粘土複合材料の製造方法である。

【0008】 本発明において最も注目すべきことは、粘土鉱物を添加したビニルアルコール共重合体を加熱する際、又は加熱後の混練の際に、上記溶融物に水を添加することである。

【0009】 次に、本発明の作用及び効果について説明する。本発明においては、溶融物への水の添加は、粘土鉱物を添加したビニルアルコール共重合体を加熱する際、又は加熱後の混練の際に行う。これにより、水は、溶融したビニルアルコール共重合体と粘土鉱物とからなる溶融物の中に添加されることになる。

【0010】 添加された水は、溶融物の中で溶融物の熱でガス化して、均一に分散し、親水性である粘土鉱物の間に分子レベルで入り込む。そのため、粘土鉱物の間が分子レベルで膨潤する。それ故、膨潤した粘土鉱物は、ビニルアルコール共重合体の中で均一に分散することができる。

【0011】 また、粘土鉱物は、ビニルアルコール共重合体に対して乾燥状態で添加している。そのため、両者にはベトツキ感がなく、その混合物は流動性が良い。従って、粘土複合材料から成形体を容易に得ることができる。

【0012】 また、水は、上記のごとくガス（水蒸気）状態で、溶融したビニルアルコール共重合体の中で分散する。そのため、少量の水を添加することによって、粘土鉱物を分子レベルで膨潤、分散させることができる。そのため、水の添加量は、少量でよい。

【0013】 具体的には、水の添加量は、ビニルアルコール共重合体100重量部に対して10重量部以下であることが好ましい。これにより、粘土鉱物を均一に分散させることができる。また、添加した水は溶融物が冷却する間に蒸発してしまうため、得られた粘土複合材料の中に水が残らない。一方、10重量部を越える量の水を添加しても、粘土鉱物の膨潤状態は10重量部以下の水添加の場合と変わらないからである。また、10重量部を越える場合には、溶融物が冷却する間に蒸発する水の量を越えることとなり、得られた粘土複合材料に水が残るおそれがある。

【0014】 また、水の添加量は、粘土鉱物100重量部に対しては、10～200重量部であることが好ましい。10重量部未満の場合には、粘土鉱物の膨潤度が足りず、粘土鉱物がビニルアルコール共重合体の中で均一に分散しないおそれがある。一方、200重量部を越える場合には、粘土鉱物の膨潤状態は100重量部以下の場合と変わらないが、粘土複合材料の中に水が残るおそれがある。

【0015】 溶融物の中に水を添加するに当たっては、水に圧力を加えて溶融物の中に圧入することが好ましい。その理由は、水は溶融物の熱によって蒸発してしま

うため、圧力を加えない場合には水蒸気となった水を溶融物の中に浸入させることが困難であるためである。上記水の圧入方法としては、例えば、送液ポンプにより水を溶融物に圧入する方法がある。

【0016】また、上記ビニルアルコール共重合体とは、主鎖の一部にビニルアルコール骨格を有する重合体をいう。上記ビニルアルコール共重合体としては、例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体、プロピレン-ビニルアルコール共重合体等がある。

【0017】上記粘土鉱物は、ビニルアルコール共重合体に機械的特性及び耐熱性を付与する。粘土鉱物としては、例えば、厚みが7~12Åの珪酸マグネシウム層又は珪酸アルミニウム層より形成される層状フィロ珪酸鉱物がある。これらの粘土鉱物は、負に帯電している。粘土鉱物は、負電荷の密度や分布等により特性は異なるが、本発明では負電荷一価当たりの層表面の占有面積が25~200Å<sup>2</sup>の層状粘土鉱物であることが好ましい。

【0018】粘土鉱物としては、主として、層状粘土鉱物を用いる。層状粘土鉱物とは、いわゆる層状フィロ珪酸塩をいう。例えば、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バイアライト、ステブンスナイト、ノントロナイト等のスメクタイト系の層状粘土鉱物や、パーミキュライト、ハロイサイト、膨潤マイカ等を例示できる。これらは、天然のものでも、合成されたものでも使用することができる。

【0019】上記粘土鉱物は、上記ビニルアルコール共重合体100重量部に対して、0.1~30重量部含まれていることが好ましい。0.1重量部未満の場合には、粘土複合材料のガス遮断性が低下するおそれがある。また、30重量部を越える場合には、粘土複合材料の耐衝撃性が低下するおそれがある。

【0020】上記ビニルアルコール共重合体には上記粘土鉱物を乾燥状態で添加する。ここに、乾燥状態とは、ビニルアルコール共重合体及び粘土鉱物に液体を積極的に添加することなく、通常の大気条件の中で放置されている状態をいう。これらのビニルアルコール共重合体及び粘土鉱物には、加熱処理、真空処理等による揮発成分（水、有機溶剤等）の除去が積極的に行われていてもよくなくてもよい。また、水等の液体を少しは含んでいてもよいが、ベトツキ感のない程度であることが必要である。ベトツキ感があると、粘土複合材料の流動性が低下し、成形が困難となるからである。

【0021】上記ビニルアルコール共重合体の加熱温度は、ビニルアルコール共重合体の軟化点温度以上であって、ビニルアルコール共重合体を溶融させることができる程度の温度である。具体的には、上記ビニルアルコール共重合体の加熱温度は、220℃以上であることが好ましい。220℃未満の場合には、ビニルアルコール共重合体を溶融させることができないおそれがある。な

お、上限はビニルアルコール共重合体の熱劣化を極力低くする点より、350℃とすることが好ましい。

【0022】上記溶融物の混練は、溶融状態にあるビニルアルコール共重合体と粘土鉱物とを攪拌して行う。例えば、2本のスクリュー（回転軸）を回転させて溶融物の攪拌を行う二軸混練機を用いることができる。スクリューの直径（D）に対する軸長さ（L）の比率（L/D）は10~50であることが好ましい。10未満の場合には、攪拌力が小さく、効率良く攪拌することが困難となるおそれがある。一方、L/Dが大きいほど大きな攪拌力が得られるが、50を越える場合には、粘土鉱物のケイ酸塩層自身が細かく破壊され、ガスバリア性が、向上しないおそれがある。スクリューの回転数は、10~500rpmであることが好ましい。この範囲を逸脱する場合には、効率良く攪拌することが困難となるおそれがある。

【0023】

【発明の実施の形態】

実施形態例1

20 本発明の実施形態例にかかる粘土複合材料の製造方法について、図1を用いて説明する。本例の製造方法の概要を説明すると、まず、ビニルアルコール共重合体に粘土鉱物を乾燥状態で添加した。次いで、これらを混練しながら加熱してビニルアルコール共重合体を溶融させて溶融物を得た。次いで、溶融物に水を添加した。

【0024】次に、本例の製造方法の詳細について説明する。まず、図1に示すごとく、円筒9の中に2本のスクリュー6、7を備えた二軸混練機1を準備した。円筒9は、ビニルアルコール共重合体910及び粘土鉱物920を円筒9内に投入するホッパー91、92と、ビニルアルコール共重合体を加熱するヒーター93と、水950を貯えておくタンク95と、円筒9の後部に設けた成形口96とを有している。タンク95内の水950は、送液ポンプ951により圧入口952より圧入した。

【0025】円筒内へのビニルアルコール共重合体及び粘土鉱物の投入量は、70g/min.、3.5g/min.であり、粘土鉱物の投入量はビニルアルコール共重合体100重量部に対して5重量部とした。水は、送液ポンプ951により2kg/cm<sup>2</sup>程度の圧力を加えて、7.0g/min.の液量を円筒9内に圧入した。これにより、水の添加量を、ビニルアルコール共重合体100重量部に対して10重量部とした。

【0026】スクリュー6、7の直径は3.0cmであり、円筒9の直径は9.0cmであって、これらの長さは135cmであった。スクリュー6、7の回転速度は100rpmとした。ヒーター93の温度は220℃とした。成形口96は、大きさ0.5mm×2mmの四角状に開口させた。

50 【0027】次に、ビニルアルコール共重合体として

の、粒子状のポリエチレンビニルアルコール（以下、EVAという。）を準備した。また、粘土鉱物としての、粒子状のナトリウム型モンモリロナイトを準備した。

【0028】次いで、上流側のホッパー91にはビニルアルコール共重合体910を、また下流側のホッパー92には粘土鉱物920を入れた。次いで、ホッパー91、92の出口パイプに設けたバルブ911、921を開いて、ビニルアルコール共重合体及び粘土鉱物を円筒9の中に投入した。

【0029】すると、ビニルアルコール共重合体は、スクリー6、7の回転により、粘土鉱物と乾燥状態で混練されながら、円筒9の下流側に押し出された。これらの混練物はヒーター93により220℃に加熱されて、ビニルアルコール共重合体が溶融した。

【0030】溶融したビニルアルコール共重合体と粘土鉱物とからなる溶融物がスクリーにより更に下流側へ押し出されると、溶融物は圧入口95より圧入された水と混練された。溶融物の温度は220℃以上であるため、水は溶融物に触れるとガス化して、分子レベルで溶融物内に均一に分散した。

【0031】そして、溶融物が円筒9の成形口96から押し出されて、厚み0.5mmのシート状に成形された。成形体4は、コンベアー97により巻取りローラー971へと運ばれ、巻取りローラー971によりロール状に巻き取られた。成形体4は、巻取りローラー971に運ばれる間に、徐々に熱を放散させた。また、成形体の中に含まれる水のほとんどは、コンベアー97による運搬の際に蒸発した。以上により、粘土複合材料からなる成形体4を得た。

【0032】得られた成形体を透過型電子顕微鏡により観察したところ、モンモリロナイトのシリケート層（厚み1nm）が1～5層ずつ積層したものが、EVAの中で均一に分散していた。また、成形体は、目視で完全に無色透明であった。

#### 【0033】実施形態例2

本例においては、粘土鉱物として膨潤性フッ素マイカを用いたほかは、実施形態例1と同様である。膨潤性フッ素マイカの添加量は、ビニルアルコール共重合体100重量部に対して5重量部とした。ビニルアルコール共重合体としてはEVAを用いた。

#### 【0034】実施形態例3

本例においては、粘土鉱物の添加量を、ビニルアルコール共重合体100重量部に対して10重量部としたほかは、実施形態例1と同様である。粘土鉱物としては、ナトリウム型モンモリロナイトを用いた。ビニルアルコール共重合体としてはEVAを用いた。

#### 【0035】実施形態例4

本例においては、粘土鉱物の添加量を、ビニルアルコール共重合体100重量部に対して30重量部としたほかは、実施形態例1と同様である。粘土鉱物としては、ナトリウム型モンモリロナイトを用いた。ビニルアルコール共重合体としてはEVAを用いた。

【0036】（比較例1）本例においては、ビニルアルコール共重合体に、粘土鉱物及び水のいずれも添加することなく、成形体を得た。ビニルアルコール共重合体としてはEVAを用いた。このEVAを混練、加熱溶融して、成形体を得た。その他は、実施形態例1と同様である。

【0037】（比較例2）本例においては、ビニルアルコール共重合体に、水を添加することなく、成形体を得た。即ち、ビニルアルコール共重合体に、ビニルアルコール共重合体100重量部に対して、粘土鉱物を5重量部を添加し、これらを混練、加熱して溶融させた。ビニルアルコール共重合体としては、EVAを用いた。粘土鉱物としては、ナトリウム型モンモリロナイトを用いた。その他は、実施形態例1と同様である。得られた成形体を透過型電子顕微鏡により観察したところ、モンモリロナイトが、EVAの中で、直径1～100 $\mu$ mの凝集体を形成していた。この凝集体は、目視で粒子として観察された。

【0038】（実験例1）本例においては、粘土複合材料からなる成形体のガス遮断性を評価した。評価に供した成形体は、上記実施形態例1～4及び比較例1、2で得た成形体である。評価は、シート状の成形体（厚み0.5mm）についての窒素ガスの透過率を測定することにより行った。測定結果を、表1に示した。表1より、実施形態例1～4のガス透過率は、比較例1、2に比べて低かった。このことから、実施形態例1～4（本発明品）の粘土複合材料が、ガス遮断性に優れていることがわかる。

#### 【0039】

#### 【表1】

表1: 成形体のガス透過率の測定結果

測定対象	ビニルアルコール共重合体の種類	粘土鉱物		水の添加量*	成形体のガス透過率 ( $\text{g} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ )
		種類	添加量*		
実施形態例1	EVA	ナトリウム型 モンモリロナイト	5	10	$3.21 \times 10^{-14}$
実施形態例2	EVA	膨潤性フッ素 マイカ	5	10	$3.02 \times 10^{-14}$
実施形態例3	EVA	ナトリウム型 モンモリロナイト	10	10	$2.79 \times 10^{-14}$
実施形態例4	EVA	ナトリウム型 モンモリロナイト	30	10	$2.57 \times 10^{-14}$
比較例1	EVA	なし	0	0	$4.29 \times 10^{-14}$
比較例2	EVA	ナトリウム型 モンモリロナイト	5	0	$5.12 \times 10^{-14}$

粘土鉱物の添加量\*: ビニルアルコール共重合体100重量部に対する重量比  
 水の添加量\*: ビニルアルコール共重合体100重量部に対する重量比

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、ビニルアルコール共重合体に粘土鉱物を均一に分散させることができる。粘土複合材料の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例1における、粘土複合材料の製造方法を示す説明図。

【符号の説明】

\* 1... 二軸混練機、

4... 成形体、

6, 7... スクリュー、

9... 円筒、

910... ビニルアルコール共重合体、

920... 粘土鉱物、

950... 水、

\*

【図1】

